

## Вплив модифікаторів оксидів ітрію та ніобію на фізико-хімічні та фотокаталітичні властивостей титану (IV) оксиду

С. О. Кирий, Т. А. Донцова, І. В. Косогіна, В. О. Подопрigor, А. С. Сергієнко

Досліджено фотокаталітичні і фізико-хімічні властивості модифікованого титану (IV) оксиду оксидами ітрію та ніобію. Показано, що модифікування – це потужний спосіб збільшення ефективності фотокаталітичних властивостей каталізаторів, і як результат поліпшення фотокаталітичного процесу в цілому. Як каталізатор для модифікування використовували титану (IV) оксид комерційного і власного виробництва. Модифікування порошків титану (IV) оксиду в кількості 1 % мас. відповідним модифікатором проводили гідротермальним способом, після чого здійснювали їх характеристизацію дифракційним і рентгенофлуоресцентним методами аналізу. Досліджено структурні характеристики модифікованих і немодифікованих зразків титану (IV) оксиду методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Встановлено несуттєве збільшення питомої площі поверхні: з  $61 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $70 \text{ м}^2/\text{г}$  для комерційного зразка та з  $172 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $180 \text{ м}^2/\text{г}$  для синтезованого зразка у даній роботі. Аналогічні залежності спостерігаються і в разі дослідження оптичних властивостей спектрофотометричним методом. Визначення поверхневих властивостей (кислотності поверхні) модифікованих і немодифікованих фотокаталізаторів на основі  $\text{TiO}_2$  показали різний вплив модифікаторів на кислотність  $\text{TiO}_2$ : в разі модифікування оксидом ітрію кислотність зменшується, а в разі оксиду ніобію – збільшується. Дослідження фотокаталітичної і сорбційної активностей по відношенню до барвників різної природи не однакові – фотокаталітична активність після модифікування зростає, сорбційна здатність по відношенню до катіонного барвника падає, аніонного – зростає. Додаткові дослідження щодо деструкції барвників знаходяться в повній відповідності з фотокаталітичними і сорбційними експериментами.

**Ключові слова:** модифікування,  $\text{TiO}_2$  фотокаталізатори, оксид ітрію, оксид ніобію, фотокаталітичні властивості, структурні характеристики, ширина забороненої зони, очищення води.

### 1. Вступ

Високий рівень негативного впливу на навколишнє водне середовище, яке широко забруднюється органічними поллютантами, зумовлює значний інтерес до пошуку нових матеріалів для їх видалення. До перспективних фотокаталітичних матеріалів відносять каталізатор титану (IV) оксид ( $\text{TiO}_2$ ), який вже показав ефективність в процесах деструкції токсичних органічних сполук у процесах водоочищення [1]. Його перспективність обумовлюється такими перевагами як висока хімічна стабільність, комерційна доступність, невисока вартість, висока фотокаталітична активність тощо [2]. Окрім цього, його застосування у

екологічному гетерогенному фотокаталізі є багатообіцяючим завдяки короткій тривалості процесів, відсутності додаткового застосування хімічних реагентів, а також, можливості їх багаторазового використання. Проте  $\text{TiO}_2$  має і певні недоліки, а саме низьку квантову ефективність процесу через слабе розділення пари електрон-діра та обмежений спектр поглинання в ультрафіолетовій області [3].

Для підвищення квантової ефективності  $\text{TiO}_2$  та, як наслідок фотокаталітичної активності, використовують різні підходи: допування, модифікування, створення нанокомпозитів тощо [4]. Значно перспективно модифікувати титану (IV) оксиду йонами перехідних металів [5]. Як модифікатори використовують наночастинки металів, неметалів та оксиди перехідних металів, у тому числі оксиди рідкоземельних металів [6]. При цьому останні набули більшої уваги через меншу дослідженість, а також, що титану (IV) оксиду, який модифікований рідкоземельними металами має високу ефективність [7]. У даній роботі як модифікатори обрано рідкісний (Nb) та рідкісноземельний (Y) елементи, які до того ж сприяють поглинанню світла ближнього УФ діапазону [8].

Отже, вивчення впливу модифікаторів з числа рідкісних та рідкісноземельних елементів на активність фотокаталітичних напівпровідникових матеріалів є вкрай актуальними дослідженнями, результати яких дозволять збільшити ефективність фотокаталітичного вилучення органічних поллютантів з водних об'єктів різного походження.

## **2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми**

Показано, що традиційні методи адсорбція [9] та коагуляція [10] для вилучення органічних речовин дозволяють значно знижувати їх вміст у воді, проте ці методи не є ефективними при низьких їх концентраціях. В роботі [11] встановлено, що більшу перспективність в цьому сенсі мають магнітокеровані сорбенти, які проявляють високу адсорбційну ємність по відношенню до органічних забрудників, зокрема до барвників. Тим не менш, найбільш перспективним та раціональним для вилучення органічних поллютантів за малих концентрацій, тобто у доочищенні, є гетерогенний фотокаталіз [12]. Це обумовлено високою ефективністю фотокаталітичного процесу та можливістю окислювати органічні речовини до  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$ . Даний факт підтверджується при дослідженні знебарвлення кольорових вод, де ступінь вилучення метиленового блакитного становить більше 90 % за концентрації забруднювача  $10 \text{ мг/дм}^3$  [13]. Особливо це підтверджується при видаленні антибіотиків [14], де гетерогенний фотокаталіз мав найкращий результат у порівнянні з біологічним очищенням та адсорбцією за декількома параметрами одночасно.

Невирішеним питанням є спосіб використання гетерогенних каталізаторів, який також має значний вплив на ефективність фотокаталітичного процесу в цілому [15]. Використання його у вигляді порошків є найбільш ефективним [16], але у цьому випадку постає проблема його вилучення після фотокаталітичного процесу. Застосування фотокаталізаторів у вигляді гранул [17] або електродів [18] позбавлено цих недоліків, проте ефективність фотокаталітичного процесу є меншою.

В роботі [19] показано, що високу фотокаталітичну активність мають нанорозмірні частинки титану (IV) оксиду ( $<50$  нм), що зумовлює необхідність отримання  $\text{TiO}_2$  з розмірами частинок саме у нанодіапазоні. Збільшення фотоактивності в наночастинках, у першу чергу, досягається за рахунок зменшення рекомбінації і збільшення активної площі поверхні оксиду. В другу чергу, завдяки варіюванню фазового складу і розміру кристалів [20].

Для отримання наночастинок  $\text{TiO}_2$  зазвичай використовують гідротермальний та золь-гель методи [21]. Їх застосування дозволяє контролювати як розміри частинок  $\text{TiO}_2$  на нанорівні, так і їх морфологію [22]. Серед цих двох методів, ймовірно, гідротермальний метод синтезу є більш перспективним через можливість отримання монодисперсних частинок титану (IV) оксиду. Також цей метод є перспективним й для модифікування фотокаталізатору  $\text{TiO}_2$ .

Наведені в роботі [23] результати досліджень щодо впливу модифікаторів на фотоактивність каталізаторів, зокрема  $\text{TiO}_2$ , свідчить про значний інтерес науковців до рідкісноземельних елементів (РЗЕ). Даний факт пов'язаний із отриманням експериментальних результатів після модифікування титану (IV) оксиду РЗЕ. Показано, що вилучення ацетону з повітря модифікованим  $\text{TiO}_2$  лантаном, ітрієм та церієм виявилось значно ефективніше, ніж не модифікованим титаном (IV) оксидом [24]. В роботі [25] також отримані кращі результати щодо деградації фенолу з водних розчинів модифікованим церієм титану (IV) оксидом. Окрім цього, при використанні модифікованого рідкісноземельними елементами  $\text{TiO}_2$  отримані результати щодо покращення фотокаталітичного процесу в області видимого світла [26]. Значний прогрес у цьому сенсі отримано при застосуванні нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , що модифіковані такими РЗЕ як Ho, Er, Nd, Y, Ce, Tm [27]. Авторами в роботі [28] досягнуто високої ефективності розкладання фенолу та толуолу навіть за рахунок опромінення джерела світла з низьким рівнем потужності, такого як світлодіоди з  $\lambda=465$  нм. Аналогічні результати було одержано й при використанні нанокристалів  $\text{TiO}_2$ , модифікованих РЗЕ.

Аналіз результатів щодо деградації органічних барвників модифікованим РЗЕ титаном (IV) оксидом, що отримані в інших роботах, вказує на актуальність досліджень у цьому напрямі. В роботі [29] представлено результати, де авторами досягнуто практично повну деградацію органічного барвника із застосуванням модифікованого такими елементами як Ce, Eu, La, Nb, W, Y фотокаталізатору  $\text{TiO}_2$ . В роботі [30] отримано практично повну деградацію органічного полютанту за видимого світла та використання модифікованого  $\text{TiO}_2$  ербієм та ітербієм. Критичний огляд останніх досягнень модифікування нанотрубок  $\text{TiO}_2$  для деградації барвників свідчить про значне підвищення фотокаталітичної активності по відношенню до барвників шляхом модифікування РЗЕ [31]. Окрім цього, розпочаті дослідження щодо модифікування РЗЕ іншого фотокаталізатору – цинку (II) оксиду також вказують на посилення його фотоактивності, що проявляється збільшенням ступеня деградації метиленового синього практично у 1,5 рази [32]. Таким чином, більшістю робіт підтверджено, що модифікування поверхні рідкісноземельними металами підвищують ефективність використання фотокаталізаторів, зокрема  $\text{TiO}_2$  [33].

Але залишилися невирішеними питання, пов'язані з вибором РЗЕ для модифікування. Варіантом подолання відповідних труднощів може бути орієнтація на значущі критерії: покращення фотопроцесу в цілому, ефективність фотокаталізатору та доступність. З точки зору покращення фотокаталітичного процесу в цілому деякими вченими заявляється, що практично усі РЗЕ сприяють збільшенню ефективності деградації барвників через появу люмінесцентних властивостей [34]. Поява люмінесцентних властивостей та як наслідок збільшення фотоактивності (ефективності)  $\text{TiO}_2$  після модифікування ітрієм, ербієм та ітербієм підтверджується й в роботі [35]. Дані властивості пов'язані з появою значного зсуву у видиму область внаслідок модифікації РЗЕ, наприклад, європієм [36] або празеодимом [37]. Саме такий підхід використаний в роботі [38], в якій при модифікуванні титану (IV) оксиду європієм одержано значне покращення фотоактивності (деградація відбувається за сонячного світла у природних умовах). Іншими дослідниками [39] винайдено збільшення швидкості деградації барвників (щонайменше у 3 рази) при проведенні фотокаталітичного процесу модифікованого ербієм титану (IV) оксиду.

Вище наведене дає підстави стверджувати, що доцільним є проведення дослідження, присвяченого модифікуванню рідкісноземельними елементами титану (IV) оксиду. Однак, незважаючи на високу популярність РЗЕ як модифікаторів, на даний момент ще не знайдено найбільш раціональній рідкісноземельний елемент для модифікування. Таким чином, як модифікатор РЗЕ обрано ітрій, як такий, що є більш доступний. Що стосується ніобію, то хоча рідкісні метали широко досліджувались у літературі, проте вплив ніобію на фотоактивність титану (IV) оксиду в цілому не розглянутий.

### **3. Мета та задачі дослідження**

Метою дослідження є встановлення впливу модифікаторів (оксидів рідкісноземельних елементів) на фотокаталітично-сорбційні та фізико-хімічні властивості комерційного та власно синтезованого титану (IV) оксиду, що дасть можливість підвищити фотоактивність  $\text{TiO}_2$ .

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- модифікувати комерційний та власно синтезований зразки титану (IV) оксиду та провести їх характеристикацію;
- дослідити структурні, поверхневі та оптичні властивості модифікованих та немодифікованих фотокаталізаторів на основі  $\text{TiO}_2$ ;
- встановити фотокаталітичні та сорбційні властивості модифікованих та немодифікованих фотокаталізаторів на основі  $\text{TiO}_2$  для виявлення впливу модифікування ітрію ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) та ніобію ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) оксидами.

### **4. Матеріали, спосіб модифікації та методи дослідження отриманих зразків на основі $\text{TiO}_2$**

Для синтезів та проведення досліджень використовувались хімічно чисті реагенти. Як модифікатори використовували ізопропоксид титану ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ , Acros Organics, Китай), ізопропіловий спирт ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , Acros Organics, Китай),

нітратна кислота ( $\text{HNO}_3$ , 65 %, Merck KGaA, Німеччина), ніобію нітрат гексагідрат (Chengdu Huarui Industrial Co., Ltd, Китай) та ітрію нітрат гексагідрат (Shanghai Xinglu Chemical Technology Co., Ltd, Китай). Як барвники використовували метиленовий блакитний (МБ) ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ , Carlo Erba Reagents, Франція), барвник Конго червоний (КЧ) ( $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ , Carlo Erba Reagents, Франція). Додатково для порівняння використовували комерційний фотокаталізатор титану (IV) оксид ( $\text{TiO}_2$ , Aeroxide®  $\text{TiO}_2$  P25, Evonik, Німеччина [40]).

Синтез титану (IV) оксиду було здійснено гідротермальним методом за наступною методикою. У тефлоновий реактор вносили ізопропіловий спирт об'ємом  $10\text{ см}^3$ , до якого по краплях додавали нітратну кислоту до pH 1.5. Після цього додавали  $5\text{ см}^3$  розчину титану (IV) ізопропоксиду та перемішували впродовж 5 хв. Отриманий таким чином розчин мав pH на рівні 2–3. Далі тефлоновий реактор поміщали в автоклав та піддавали гідротермальній обробці за 453–473 К впродовж 12 годин. Отриману суспензію охолоджували, промивали до pH 5 та центрифугували (5000 rpm, MPW-310 centrifuge, Польща). Промиті зразки висушували впродовж 12 годин за температури 353 К та подрібнювали.

Модифікацію титану (IV) оксиду проводили також гідротермальним методом. Для цього використовували як комерційний зразок  $\text{TiO}_2$  P25, так й власно синтезований. У тефлоновий реактор додавали 1 г відповідного  $\text{TiO}_2$ ,  $7\text{ см}^3$  ізопропілового спирту з pH 1.5 та розраховані об'єми розчинів нітратів ітрію та ніобію (концентрація 0,05 моль/дм<sup>3</sup>). Після змішування всіх реактивів у тефловому реакторі одержані розчини мали pH на рівні 2–3. Далі тефлоновий реактор поміщали в автоклав для гідротермальної обробки суспензії за температури 453–473 К впродовж 12 годин. Отримані після цього зразки охолоджували, промивали до pH 5 та центрифугували. Промиті зразки висушували впродовж 12 годин за температури 353 К та подрібнювали в агатовій ступці. Таким чином, синтезовано зразок  $\text{TiO}_2$  та отримано модифіковані ітрієм та ніобієм зразки титану (IV) оксиду на основі комерційного  $\text{TiO}_2$  та власно синтезованого  $\text{TiO}_2$  (табл. 1). Крім того, в табл. 1 представлений комерційний зразок  $\text{TiO}_2$ , який також досліджувався у цій роботі для порівняння.

Таблиця 1  
Зразки  $\text{TiO}_2$  та композити на їх основі

Зразок	Характеристика
P25	Комерційний зразок $\text{TiO}_2$ P25
YrP25	Комерційний $\text{TiO}_2$ P25, модифікований ітрієм (III) оксидом
NbP25	Комерційний $\text{TiO}_2$ P25, модифікований ніобієм (V) оксидом
$\text{TiO}_2$	Синтезований $\text{TiO}_2$
Y $\text{TiO}_2$	Синтезований $\text{TiO}_2$ , модифікований ітрієм (III) оксидом
Nb $\text{TiO}_2$	Синтезований $\text{TiO}_2$ , модифікований ніобієм (V) оксидом

Характеризацію модифікованих та не модифікованих зразків  $\text{TiO}_2$  здійснювали рентгенівськими методами досліджень (рентгенофазовим, рентгеноструктурним та рентгенофлуоресцентним методами досліджень).

Розмір кристалітів визначали за допомогою формули Шерера. Дослідження фазового складу досліджуваних зразків проводили на рентгенівському дифрактометрі Rigaku Ultima IV (Японія) з  $\text{CuK}\alpha$  випромінюванням (40 кВ, 30 мА). Розрахунок фазового складу здійснювали автоматично з використанням стандартних карток: № 00-021-1276 (Рутил), № 00-021-1272 (Анатаз), № 00-041-1445 (Каситерит), № 00-020-1412 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), JCPDS card No. 30-0873 ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

Елементний склад модифікованих зразків  $\text{TiO}_2$  досліджували з використанням аналізатору EXPERT 3L ІНАМ (Україна).

Структурні характеристики вивчали шляхом зняття ізотерм адсорбції-десорбції азоту, які одержували на сорбтометрі Quantachrome® Nova 4200e (США). Масу адсорбованого та десорбованого азоту досліджуваних зразків визначали за алгоритмом, вбудованим у програмне забезпечення пристрою на основі ізотермічних рівнянь Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ). Пористу структуру зразків визначали методом Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Оптичні властивості встановлювали за шириною забороненої зони (ШЗЗ). ШЗЗ визначали за спектрами поглинання ( $\lambda$  від 190 нм до 800 нм) водних суспензій досліджуваних зразків з концентрацією 0,1 г/дм<sup>3</sup>, які отримували на спектрофотометрі Specord 210 (Німеччина). Одержані оптичні залежності перетворювали у координати Тауца за рівнянням:

$$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu),$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання суспензії;  $\nu$  – частота;  $h$  – стала Планка.

За допомогою дотичної на побудованих графічних залежностях встановлювали оптичну ШЗЗ.

Для визначення поверхневих властивостей вимірювали кислотність поверхні зразків. Для цього готували 1 % мас. суспензії та вимірювали їх рН впродовж 2 годин з використанням рН-метру Portlab 102 pH-Meter (Росія). Таким чином визначали ізоіонну точку, яка характеризує кислотність поверхні.

Фотокаталітичні властивості оцінювали за ступенем знебарвлення барвників різної природи з використанням УФ-опромінювання суспензії (368 нм). Для цього певний зразок фотокаталізатору масою 0.05 г вносили у 50 см<sup>3</sup> розчину відповідного барвника та перемішували в ультразвуковому диспергаторі (40 kHz, 100 Вт, ultrasonic bath UZM-004-1, Україна). Після цього отриману суспензію перемішували ще 20 хвилин на магнітній мішалці при УФ опроміненні та після цього відділяли відпрацьований фотокаталізатор від розчину центрифугуванням. Концентрацію барвника в розчинах до та після сорбції визначали за допомогою спектрофотометра UV-5800PC (Shanghai Metash Instruments, Китай).

Дослідження сорбційних властивостей зразків фотокаталізаторів здійснювали аналогічно визначенню фотокаталітичних властивостей без застосування УФ випромінювання.

Ступінь знебарвлення розчину барвників в обох випадках визначали за відносною зміною оптичної густини розчинів барвників (розчин барвника мети-

ленового блакитного досліджували за довжиною хвилі 664 нм; розчину конго червоного – 505 нм):

$$X = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100,$$

де  $A_0$  – оптична густина вихідного розчину барвника;  $A_1$  – оптична густина розчину після фотокаталітичного або сорбційного процесу.

Деструкцію барвників досліджували за поглинанням газу  $\text{CO}_2$ , який виділявся в процесі фотокаталізу, розчином луку із подальшим перерахунком його на вміст органічного вуглецю. Більш детально метод описаний у [8].

## 5. Результати характеристики та фізико-хімічних властивостей отриманих зразків на основі $\text{TiO}_2$

### 5. 1. Модифікування зразків $\text{TiO}_2$ та їх характеристика

Гідротермальним методом, за методикою модифікування титану (IV) оксиду, яка наведена у розділі 4, модифіковано чотири зразки фотокаталізаторів: YP25, NbP25, YTiO<sub>2</sub> NbTiO<sub>2</sub>. На рис. 1 приведені рентгенограми усіх досліджуваних зразків, які автоматично проаналізовані за допомогою програмного забезпечення PDXL з використанням вбудованих баз даних ICDD/PDF-2 і COD. Можна бачити, що дифрактограми модифікованих зразків практично не відрізняються від дифрактограм індивідуальних фаз  $\text{TiO}_2$ . Даний факт обумовлений малим вмістом оксидів ітрію та ніобію (табл. 2), що підтверджується елементним аналізом (табл. 3).

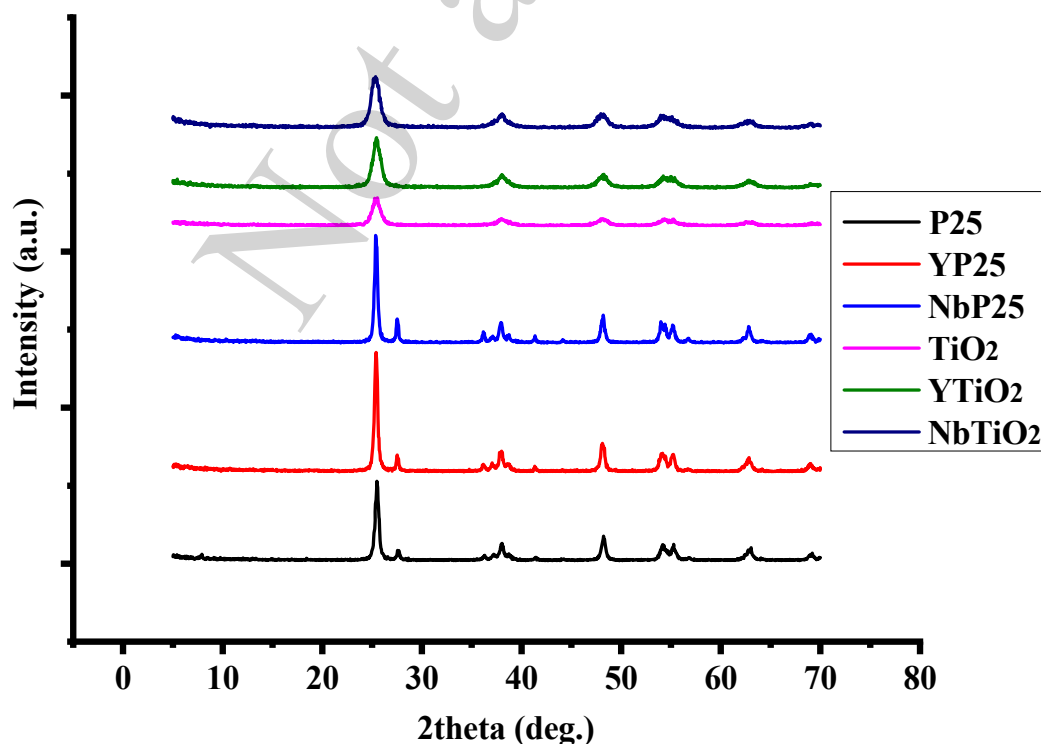


Рис. 1. Дифракційні структури зразків на основі  $\text{TiO}_2$

В табл. 2 окрім фазового складу наведено розмір кристалітів одержаних модифікованих та немодифікованих зразків. Рентгеноструктурний аналіз виявив, що значення розмірів кристалітів практично не змінюються та знаходяться в діапазоні 4–13 нм.

Таблиця 2

Аналіз рентгенограм зразків на основі  $\text{TiO}_2$

Sample	Фаза	Розмір кристаліту, нм	Вміст, %
P25	Анатаз	4.4	92
	Рутил	4.0	8
YP25	Анатаз	4.5	89.1
	Рутил	4.3	10.0
	$\text{Y}_2\text{O}_3$	7.5	0.9
NbP25	Анатаз	16.5	89.6
	Рутил	22.5	10
	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	13.1	0.4
$\text{TiO}_2$	Анатаз	7.1	100
$\text{YTiO}_2$	Анатаз	7.4	99.3
	$\text{Y}_2\text{O}_3$	7.2	0.7
$\text{NbTiO}_2$	Анатаз	6.7	99.7
	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	4.4	0.3

Проведений елементний аналіз досліджуваних зразків підтверджує малий вміст оксидів рідкісноземельних металів (табл. 3).

Таблиця 3

Елементний склад зразків

Елемент	YP25	$\text{YTiO}_2$	NbP25	$\text{NbTiO}_2$
	Масова частка, %			
Ti	96	97.1	96.8	97.4
Y	4	2.9	—	—
Nb	—	—	3.2	2.6

Згідно табл. 3 вміст ітрію та ніобію становлять на рівні 2,6–4 % мас., що в перерахунку на оксиди практично співпадає з автоматично визначеним вмістом вбудованої програми у програмне забезпечення дифрактометра.

## 5. 2. Структурні, оптичні та поверхневі властивості модифікованих та немодифікованих зразків $\text{TiO}_2$

Результати структурних характеристик (питома площа поверхні та середній радіус пор), визначених за рівнянням Брунауера-Еммета-Теллера та методом Barrett-Joyner-Halenda, представлено у табл. 4.

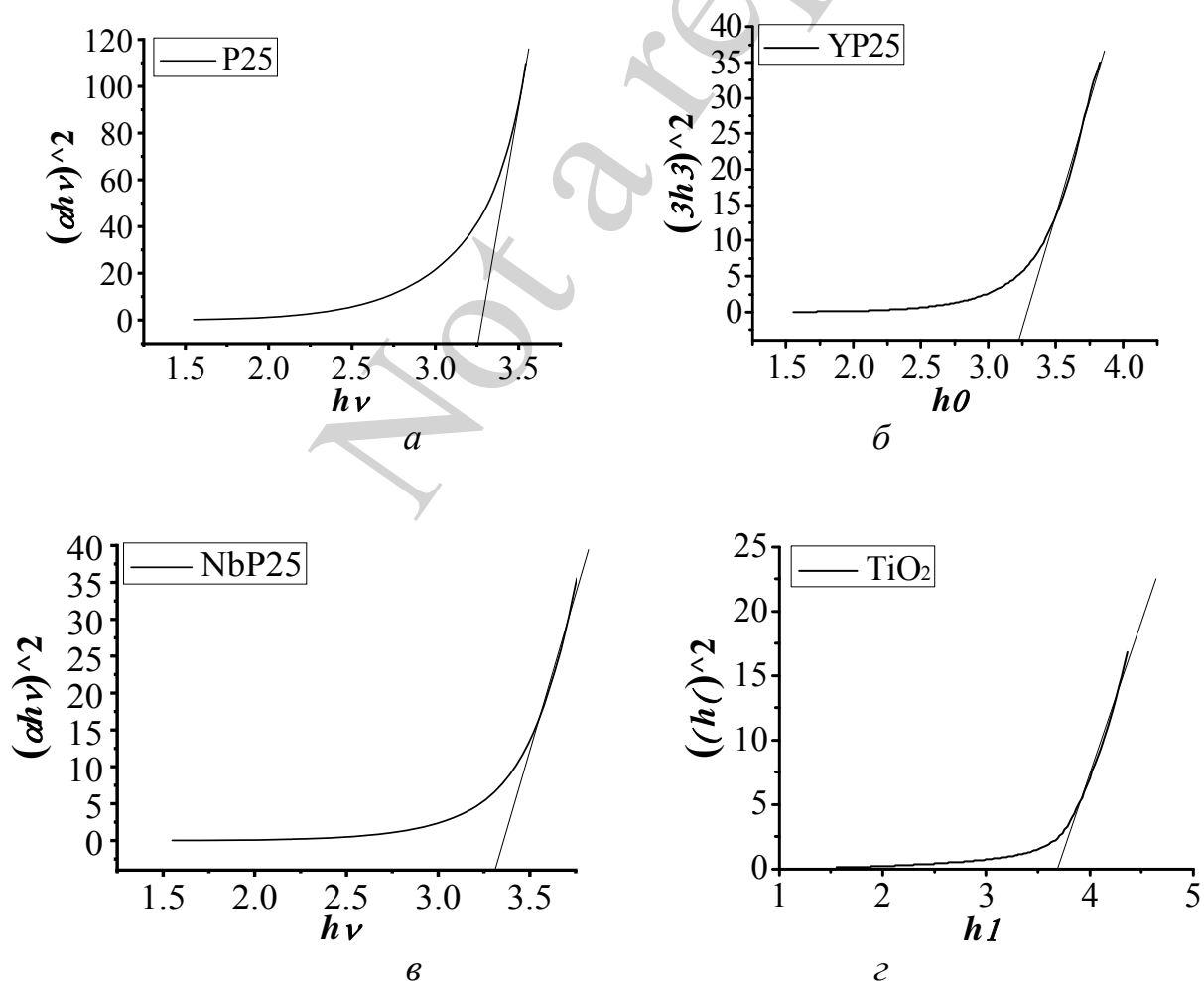


Таблиця 4

Структурно-адсорбційні характеристики  $\text{TiO}_2$ .

Зразок	$S$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Середній діаметр пор, нм	ШЗЗ
P25	61	—	3,25
YP25	70	3.1	3,2
NbP25	66	4.1	3,3
$\text{TiO}_2$	172	3.8	3,4
$\text{YTiO}_2$	184	3.5	3,2
$\text{NbTiO}_2$	181	3.6	3,15

Аналіз отриманих експериментальних даних щодо пористої структури модифікованих зразків (табл. 4) вказує на те, що отримані зразки незначно відрізняються від індивідуальної фази титану (IV) оксиду за структурно-пористими властивостями. Схожа залежність спостерігається також для оптичних характеристик (рис. 2). Визначена оптична ширина забороненої зони шляхом перетворення оптичних спектрів поглинання в рівнянні Тауца (для прямих електронних переходів) свідчить, що ШЗЗ також змінюється незначно. Для модифікованого комерційного зразку  $\text{TiO}_2$  P25 ШЗЗ варіюється в діапазоні від 3,2 еВ до 3,3 еВ та для власне синтезованого  $\text{TiO}_2$  – в діапазоні 3,15–3,4 еВ (табл. 4).



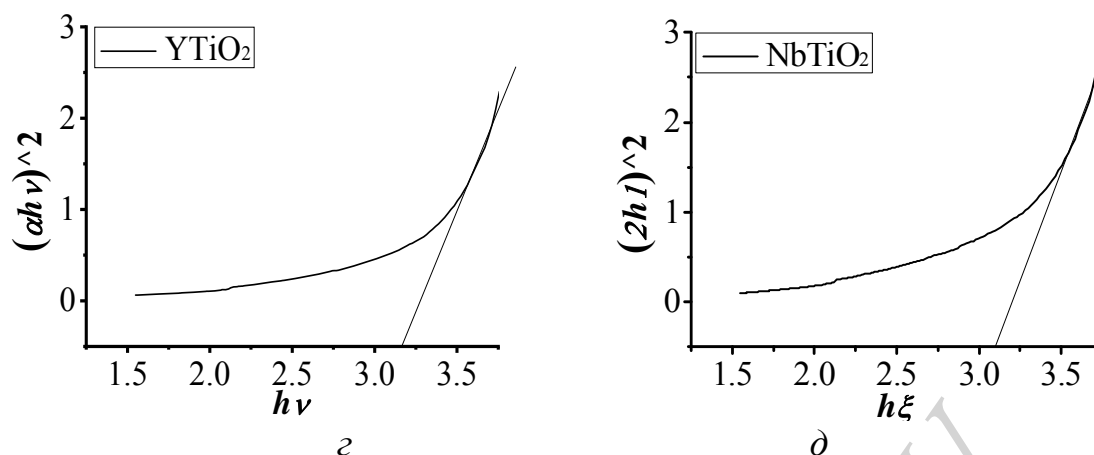


Рис. 2.  $(\alpha h\nu)^2$  функція від  $h\nu(\Delta E)$  для модифікованих та немодифікованих зразків  $\text{TiO}_2$ : а – зразок P25; б – зразок YP25; в – зразок NbP25; г – зразок  $\text{TiO}_2$ ; д – зразок  $\text{YTiO}_2$ ; е – зразок  $\text{YTiO}_2$

В табл. 5 представлені результати дослідження поверхневих властивостей, а саме кислотності поверхні модифікованих та немодифікованих зразків.

Таблиця 5  
Дані кислотності зразків

Зразок	Ізоіонна точка
P25	4.15
$\text{TiO}_2$	5.78
YP25	4.38
$\text{YTiO}_2$	5.80
NbP25	3.38
$\text{NbTiO}_2$	3.55

Представлені в табл. 5 результати свідчать, що в цілому модифікація ітрієм (III) оксидом дещо збільшує кислотність, а ніобієм (V) оксиду – значно зменшує.

### 5. 3. Фотокаталітичні та сорбційні властивості модифікованих та немодифікованих зразків $\text{TiO}_2$

На рис. 3 приведені дані щодо фотокаталітичних та адсорбційних досліджень. Як можна бачити з рис. 3, модифікація комерційного зразку збільшує фотокаталітичні властивості по відношенню як до метиленового блакитного, так й до конго червоного. Дещо інша картина спостерігається для адсорбційних властивостей зразків  $\text{TiO}_2$ , де у випадку для МБ сорбційна активність зменшується, а для КЧ – збільшується.

Результати деструкції свідчать про процеси окиснення, що добре узгоджуються із даними, що отримано в процесах фотокаталізу і адсорбції.

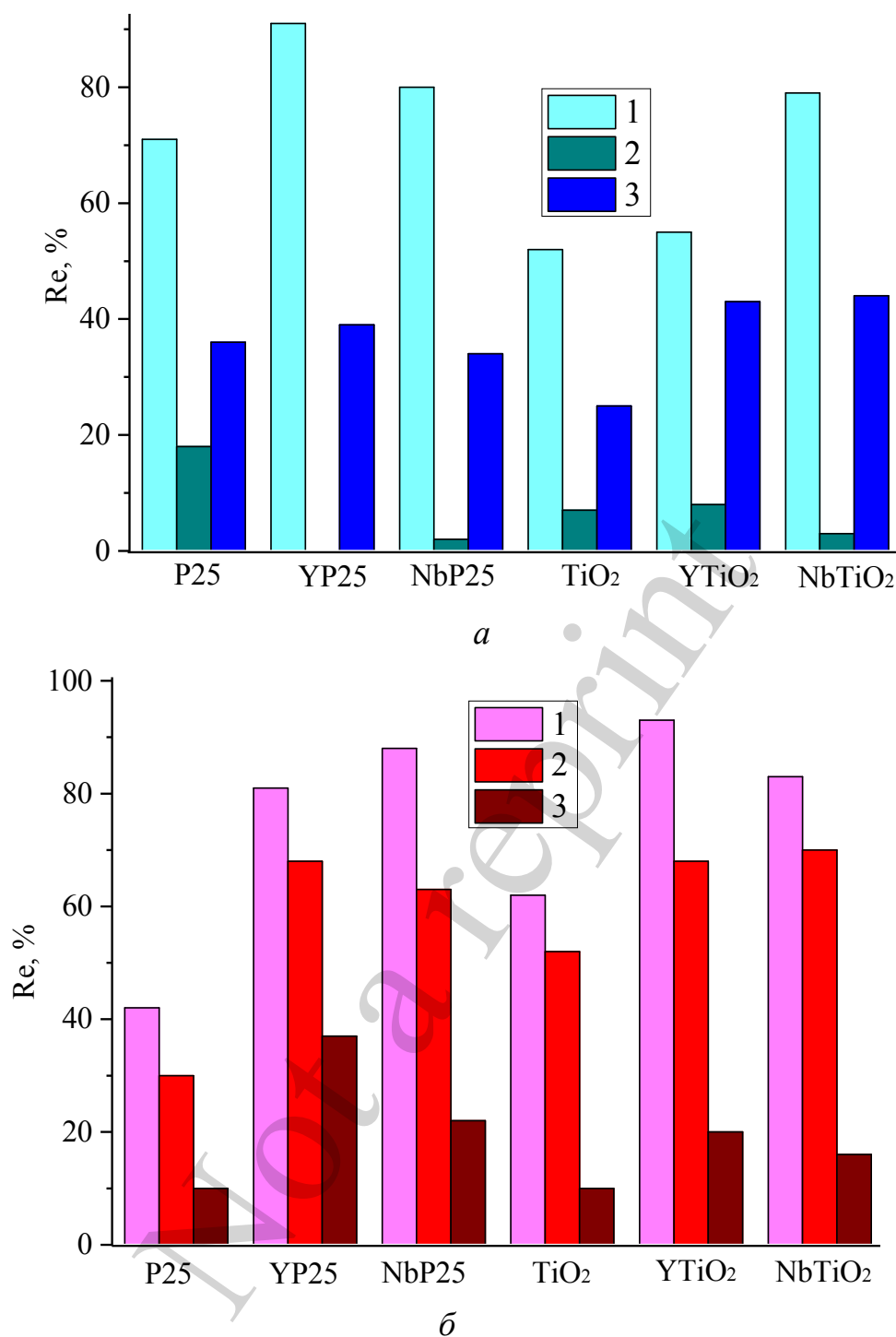


Рис. 3. Фотокаталітичне та адсорбційне вилучення барвників різної природи та їх деструкція: *а* – вилучення МБ, *б* – вилучення КЧ; 1 – фотокаталітичне вилучення барвників; 2 – адсорбційне вилучення барвників; 3 – деструкція барвників

## 6. Обговорення фізико-хімічних та фотокаталітичних властивостей зразків титану (IV) оксиду, модифікованих оксидами ітрію та ніобію

Модифікування зразків титану (IV) оксиду оксидами ітрію та ніобію проводили гідротермальним методом. Використаний метод модифікування порошків титану (IV) оксиду відрізняється м'якими умовами проведення процесу на відміну від термічної обробки, яка зазвичай використовується. Під час гідроте-

рмальної обробки солі ітрію та ніобію спочатку сорбуються на поверхні титану (IV) оксиду, далі відбувається реакція реакцій розкладання відповідних солей та внаслідок цього утворюються оксиди ітрію та ніобію. Таким чином, оксиди ітрію та ніобію осаджуються на поверхні частинок титану (IV) оксиду.

На приведених дифрактограмах усіх досліджених зразків виявляються тільки індивідуальні фази для титану (IV) оксиду (рис. 1). Тим не менш, автоматичний аналіз результатів фазового складу модифікованих зразків  $\text{TiO}_2$  вказує на отримання фази  $\text{Y}_2\text{O}_3$  у випадку модифікування нітратом ітрію та  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  при модифікуванні нітратом ніобію (табл. 2). В табл. 3 презентовано вміст ітрію та ніобію за рентгенофлуоресцентним методом аналізу. В перерахунку на оксиди для комерційного та синтезованого він становить 0,9 % мас. і 0,7 % мас. для  $\text{Y}_2\text{O}_3$  та 0,4 % мас. і 0,3 % мас. для  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  відповідно. Отримані дані добре узгоджуються з результатами фазового складу, а дещо нижчий вміст оксидів у порівнянні з теоретично запланованим (1 % мас.) пов'язаний із втратами в процесі гідротермального синтезу модифікованих зразків на основі  $\text{TiO}_2$ . Розмір кристалітів практично не змінюється в процесі модифікування (табл. 2), що пояснюється м'якими умовами використаного гідротермального методу синтезу.

Визначені структурні, оптичні та поверхневі властивості також зазнають невеликих змін. Цей факт можна пояснити із наявним малим вмістом модифікатору та м'якими умовами синтезу. Внаслідок модифікування комерційного зразку  $\text{TiO}_2$  P25 непористий порошок трансформується у мезопористий за рахунок незначної коалесценції частинок під час модифікування. При цьому збільшується питома площа поверхні ( $S$ ) з  $61 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $70 \text{ м}^2/\text{г}$ . Аналогічне збільшення  $S$  (з  $172 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $180 \text{ м}^2/\text{г}$ ) спостерігається і в процесі модифікування власно синтезованого  $\text{TiO}_2$  також за рахунок м'якої коалесценції частинок.

Оптична ширина забороненої зони у випадку модифікування комерційного зразку  $\text{TiO}_2$  P25 практично не змінюється, проте для власно синтезованого ШЗЗ вона зменшується з 3,4 еВ до 3,15–3,25 еВ. Влив модифікаторів на поверхневі властивості (кислотність поверхні) є більш неоднозначним: в разі модифікування оксидом ітрію кислотність  $\text{TiO}_2$  зменшується, а в разі оксиду ніобію – збільшується. Отримані закономірності свідчать про надання основних властивостей при модифікуванні  $\text{TiO}_2$  оксидом ітрію та кислотних – при модифікуванні  $\text{TiO}_2$  оксидом ніобію.

Аналіз фотокаталітичних властивостей приводить до висновку, що в усіх випадках модифікування сприяє підвищенню фотокаталітичних властивостей від 1,3 до 2 разів. При цьому вплив модифікаторів на фотоактивність комерційного та власно синтезованого зразків титану (IV) оксиду є різним. У випадку комерційного зразку  $\text{TiO}_2$  P25 модифікування ітрієм приводить до збільшення фотоактивності до МБ, ніобієм – до КЧ. Це пояснюється зміною кислотності модифікованих зразків у порівнянні з індивідуальною фазою титану (IV) оксиду та, як наслідок, зміною електростатичної взаємодії фотокаталізаторів з катіонним та аніонним барвниками.

Дещо інша ситуація спостерігається для модифікованих зразків на основі власно синтезованого  $\text{TiO}_2$ , що можна пояснити більшим впливом структурних характеристик на взаємодію із барвниками різної природи. Результати сорбцій-

ної взаємодії свідчать про кращу взаємодію усіх досліджуваних фотокаталізаторів з аніонним барвником КЧ, аніж з катіонним МБ, що узгоджується з кислотністю поверхні модифікованих та немодифікованих зразків.

Отримані дані щодо деструкції (визначена за виділенням  $\text{CO}_2$ ) вказують на можливість проходження процесу окиснення до повної «мінералізації». При цьому деструкція барвників добре узгоджується з фотокаталітичними і сорбційними експериментами. Тим не менш, незважаючи на отримані в цілому позитивні результати для фотокаталітичного вилучення барвників модифікованими фотокаталізаторами, їх застосування все ще не дозволяє повністю «мінералізувати» барвники. Це може бути пов'язано із малою потужністю УФ-випромінювання під час фотокаталітичного процесу. Більш детальні дослідження у майбутньому, а саме, визначення раціональної кількості модифікатору, типу модифікатору, типу прекурсору та способу модифікування дозволять збільшити відсоток «мінералізації».

## 7. Висновки

1. Проведено модифікування та характеризацію комерційного P25 та власно синтезованого зразків титану (IV) оксиду. Як модифікатори обрано рідкісноземельний і рідкісний елементи, а саме у вигляді оксидів ітрію та ніобію. Дифракційний і рентгенофлуоресцентний методи аналізу показали, що отримано фази  $\text{Y}_2\text{O}_3$  та  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  на рівні 0,7–0,9 % мас. та 0,3–0,4 % мас. відповідно, які повністю узгоджуються між собою.

2. Встановлено структурні, поверхневі та оптичні властивості модифікованих та немодифікованих фотокаталізаторів на основі  $\text{TiO}_2$ . Показано, що внаслідок модифікування оксидами ітрію і ніобію відбувається незначне збільшення питомої площі поверхні (з  $61 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $70 \text{ м}^2/\text{г}$  для комерційного зразка і з  $172 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $180 \text{ м}^2/\text{г}$  для власно синтезованого). Визначено оптичну ширину забороненої зони, яка внаслідок модифікування незначно змінюється для комерційного зразку в області 3,2–3,3 еВ та для власне синтезованого  $\text{TiO}_2$  в діапазоні 3,15–3,4 еВ. Встановлено поверхневі властивості (за кислотністю поверхні) модифікованих і немодифікованих фотокаталізаторів: в разі модифікування оксидом ітрію кислотність  $\text{TiO}_2$  зменшується, а в разі оксиду ніобію – збільшується.

3. Дослідження фотокаталітичної активності по відношенню до барвників різної природи свідчать про її зростання після модифікування ітрієм ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) та ніобієм ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) оксидами до 2 разів. При цьому сорбційна здатність модифікованих зразків  $\text{TiO}_2$  по відношенню до катіонного барвника падає, аніонного – зростає. Виявлено, що відбувається деструкція барвників, яка узгоджується з фотокаталітичними і сорбційними властивостями. Одержані дані свідчать про перспективність модифікування фотокаталізатору титану (IV) оксиду рідкісними та рідкісноземельними елементами.

## Подяка

Дякуємо національному фонду досліджень України «Підтримка дослідження провідних та молодих вчених», в рамках якого виконана робота (реєстраційний номер 2020.02/0024).

## Література

1. Horikoshi, S., Serpone, N. (2020). Can the photocatalyst TiO<sub>2</sub> be incorporated into a wastewater treatment method? Background and prospects. *Catalysis Today*, 340, 334–346. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.020>
2. Das, A., Adak, M. K., Mahata, N., Biswas, B. (2021). Wastewater treatment with the advent of TiO<sub>2</sub> endowed photocatalysts and their reaction kinetics with scavenger effect. *Journal of Molecular Liquids*, 338, 116479. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116479>
3. Kutuzova, A. S., Dontsova, T. A. (2018). Characterization and properties of TiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> nanocomposites, obtained by hydrolysis method. *Applied Nanoscience*, 9 (5), 873–880. doi: <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0754-4>
4. Dontsova, T. A., Kutuzova, A. S., Bila, K. O., Kyrii, S. O., Kosogina, I. V., Nechyporuk, D. O. (2020). Enhanced Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Binary Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 2020, 1–13. doi: <https://doi.org/10.1155/2020/8349480>
5. Yanushevskaya, O., Dontsova, T., Nahirniak, S., Alisova, V. (2020). TiO<sub>2</sub>–ZnO Nanocomposites for Photodegradation of Dyes in Water Bodies. *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications*, 719–731. doi: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6\\_49](https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_49)
6. Belošević-Čavor, J., Koteski, V., Umičević, A., Ivanovski, V. (2018). Effect of 5d transition metals doping on the photocatalytic properties of rutile TiO<sub>2</sub>. *Computational Materials Science*, 151, 328–337. doi: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.05.022>
7. Prakash, J., Samriti, Kumar, A., Dai, H., Janegitz, B. C., Krishnan, V. et al. (2021). Novel rare earth metal-doped one-dimensional TiO<sub>2</sub> nanostructures: Fundamentals and multifunctional applications. *Materials Today Sustainability*, 13, 100066. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100066>
8. Zhou, F., Yan, C., Sun, Q., Komarneni, S. (2019). TiO<sub>2</sub>/Sepiolite nanocomposites doped with rare earth ions: Preparation, characterization and visible light photocatalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 274, 25–32. doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.031>
9. Litynska, M., Dontsova, T., Yanushevskaya, O., Tarabaka, V. (2021). Development of iron-containing sorption materials for water purification from arsenic compounds. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2 (10 (110)), 35–42. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.230216>
10. Kyrii, S., Dontsova, T., Kosogina, I., Astrelin, I., Klymenko, N., Nechyporuk, D. (2020). Local Wastewater Treatment by Effective Coagulants Based on Wastes. *Journal of Ecological Engineering*, 21 (5), 34–41. doi: <https://doi.org/10.12911/22998993/122184>
11. Mykhailenko, N., Makarchuk, O., Dontsova, T., Gorobets, S., Astrelin, I. (2015). Purification of aqueous media by magnetically operated saponite sorbents. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (10 (76)), 13–20. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.46573>
12. Wetchakun, K., Wetchakun, N., Sakulsermsuk, S. (2019). An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO<sub>2</sub>- and

ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 71, 19–49. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.025>

13. Tichapondwa, S. M., Newman, J. P., Kubheka, O. (2020). Effect of TiO<sub>2</sub> phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 118–119, 102900. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pce.2020.102900>

14. Jiménez-Tototzintle, M., Ferreira, I. J., da Silva Duque, S., Guimarães Barrocas, P. R., Saggiaro, E. M. (2018). Removal of contaminants of emerging concern (CECs) and antibiotic resistant bacteria in urban wastewater using UVA/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photocatalysis. *Chemosphere*, 210, 449–457. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.036>

15. Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K. et. al. (2020). Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production*, 268, 121725. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>

16. Pillai, K. (2021). Single crystalline rutile TiO<sub>2</sub> nanorods synthesis by onestep catalyst-free vapor transport method. *Solid State Communications*, 333, 114342. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114342>

17. Garzon-Roman, A., Zuñiga-Islas, C., Quiroga-González, E. (2020). Immobilization of doped TiO<sub>2</sub> nanostructures with Cu or In inside of macroporous silicon using the solvothermal method: Morphological, structural, optical and functional properties. *Ceramics International*, 46 (1), 1137–1147. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.082>

18. Kosohin, O., Makohoniuk, O., Kushmyruk, A. (2019). Electrochemical Oxidation of Thiocyanate on Metal Oxide Electrodes. *Materials Today: Proceedings*, 6, 219–226. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.097>

19. Wang, W., Zhang, F., Zhang, C., Wang, Y., Tao, W., Cheng, S., Qian, H. (2017). TiO<sub>2</sub> composite nanotubes embedded with CdS and upconversion nanoparticles for near infrared light driven photocatalysis. *Chinese Journal of Catalysis*, 38 (11), 1851–1859. doi: [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(17\)62929-2](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(17)62929-2)

20. Qian, R., Zong, H., Schneider, J., Zhou, G., Zhao, T., Li, Y. et. al. (2019). Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO<sub>2</sub> photocatalysis: An overview. *Catalysis Today*, 335, 78–90. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.053>

21. Kutuzova, A., Dontsova, T. (2017). Synthesis, characterization and properties of titanium dioxide obtained by hydrolytic method. 2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP). doi: <https://doi.org/10.1109/nap.2017.8190182>

22. Asjad, M., Arshad, M., Zafar, N. A., Khan, M. A., Iqbal, A., Saleem, A., Aldawsari, A. (2021). An intriguing case of morphology control and phase transitions in TiO<sub>2</sub> nanostructures with enhanced photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*, 265, 124416. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124416>

23. Parnicka, P., Mazierski, P., Lisowski, W., Klimczuk, T., Nadolna, J., Zaleska-Medynska, A. (2019). A new simple approach to prepare rare-earth metals-modified TiO<sub>2</sub> nanotube arrays photoactive under visible light: Surface properties

and mechanism investigation. *Results in Physics*, 12, 412–423. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.11.073>

24. Lin, J., Yu, J. C. (1998). An investigation on photocatalytic activities of mixed TiO<sub>2</sub>-rare earth oxides for the oxidation of acetone in air. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 116 (1), 63–67. doi: [https://doi.org/10.1016/s1010-6030\(98\)00289-5](https://doi.org/10.1016/s1010-6030(98)00289-5)

25. Shaari, N., Tan, S., Mohamed, A. (2012). Synthesis and characterization of CNT/Ce-TiO<sub>2</sub> nanocomposite for phenol degradation. *Journal of Rare Earths*, 30 (7), 651–658. doi: [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(12\)60107-0](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(12)60107-0)

26. Prakash, J., Samriti, Kumar, A., Dai, H., Janegitz, B. C., Krishnan, V. et al. (2021). Novel rare earth metal-doped one-dimensional TiO<sub>2</sub> nanostructures: Fundamentals and multifunctional applications. *Materials Today Sustainability*, 13, 100066. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100066>

27. Liu, H., Yu, L., Chen, W., Li, Y. (2012). The progress of TiO<sub>2</sub> nanocrystals doped with rare earth ions. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1–9. doi: <https://doi.org/10.1155/2012/235879>

28. Xiuqin, O., Junping, M., Qimin, W., Junmei, Y. (2006). Enhanced Photoactivity of Layered Nanocomposite Materials Containing Rare Earths, Titanium Dioxide and Clay. *Journal of Rare Earths*, 24 (1), 251–254. doi: [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(07\)60373-1](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(07)60373-1)

29. Tobaldi, D. M., Sever Škapin, A., Pullar, R. C., Seabra, M. P., Labrincha, J. A. (2013). Titanium dioxide modified with transition metals and rare earth elements: Phase composition, optical properties, and photocatalytic activity. *Ceramics International*, 39 (3), 2619–2629. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.027>

30. Nadolna, J., Arenas-Esteban, D., Gazda, M., Zaleska-Medynska, A. (2014). Pr-doped TiO<sub>2</sub>. The effect of metal content on photocatalytic activity. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 50 (2), 515–524. doi: <https://doi.org/10.5277/ppmp140208>

31. Nadolna, J., Iwulska, A., Sliwinski, G., Zaleska-Medynska, A. (2012). Characterization and photocatalytic activity of rare earth metal-doped titanium dioxide. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 48 (1), 201–208.

32. Lai, C. W., Juan, J. C., Ko, W. B., Bee Abd Hamid, S. (2014). An Overview: Recent Development of Titanium Oxide Nanotubes as Photocatalyst for Dye Degradation. *International Journal of Photoenergy*, 2014, 1–14. doi: <https://doi.org/10.1155/2014/524135>

33. Habib, I. Y., Zain, N. M., Lim, C. M., Usman, A., Kumara, N. T. R. N., Mahadi, A. H. (2021). Effect of Doping Rare-Earth Element on the Structural, Morphological, Optical and Photocatalytic Properties of ZnO Nanoparticles in the Degradation of Methylene Blue Dye. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1127 (1), 012004. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1127/1/012004>

34. Saqib, N. us, Adnan, R., Shah, I. (2016). A mini-review on rare earth metal-doped TiO<sub>2</sub> for photocatalytic remediation of wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (16), 15941–15951. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6984-7>



35. Xu, J., Ao, Y., Fu, D., Yuan, C. (2008). A simple route for the preparation of Eu, N-codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced visible light-induced photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 328 (2), 447–451. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.08.053>
36. Reséndiz López, E., Morales-Luna, M., Vega González, M., Aruna-Devi, R., de Moure-Flores, F., Mayen Hernández, S. A., Santos Cruz, J. (2020). Bandgap modification of titanium dioxide doped with rare earth ions for luminescent processes. *Journal of Applied Physics*, 128 (17), 175106. doi: <https://doi.org/10.1063/5.0021616>
37. Liang, C., Liu, C., Li, F., Wu, F. (2009). The effect of Praseodymium on the adsorption and photocatalytic degradation of azo dye in aqueous Pr<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> suspension. *Chemical Engineering Journal*, 147 (2-3), 219–225. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.004>
38. Song, L., Zhao, X., Cao, L., Moon, J.-W., Gu, B., Wang, W. (2015). Synthesis of rare earth doped TiO<sub>2</sub> nanorods as photocatalysts for lignin degradation. *Nanoscale*, 7 (40), 16695–16703. doi: <https://doi.org/10.1039/c5nr03537f>
39. Wang, Z., Song, Y., Cai, X., Zhang, J., Tang, T., Wen, S. (2019). Rapid preparation of terbium-doped titanium dioxide nanoparticles and their enhanced photocatalytic performance. *Royal Society Open Science*, 6 (10), 191077. doi: <https://doi.org/10.1098/rsos.191077>
40. Tobaldi, D. M., Pullar, R. C., Seabra, M. P., Labrincha, J. A. (2014). Fully quantitative X-ray characterisation of Evonik Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25®. *Materials Letters*, 122, 345–347. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.055>